

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-012321

(43)Date of publication of application : 19.01.1999

(51)Int.Cl. C08F 10/02
 B29C 49/00
 B32B 1/02
 B32B 27/32
 B65D 1/02
 // B29K 23:00
 B29L 22:00

(21)Application number : 09-166937

(71)Applicant : NIPPON POLYOLEFIN KK

(22)Date of filing : 24.06.1997

(72)Inventor : OGAWA KOICHI
 KONDO HARUHIKO
 TAKAHASHI KEI
 TABUCHI DAIZO
 KANAZAWA SATOSHI

(54) ETHYLENE (CO)POLYMER, LAMINATE AND BLOW MOLDED PRODUCT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ethylene (co)polymer excellent in drawdown and puncture resistances, parison control responsiveness and pinch-off characteristics by overcoming disadvantages possessed by a conventional polyethylene.

SOLUTION: This ethylene (co)polymer has (1) 0.955-0.98 g/cm³ density, (2) 25-50 Mw/Mn, (3) (a) ·0.05 and (b) ·1.45 in the relational expression $DS=a \cdot \ln(\gamma)+b$ between the die swell(DS) and the shear rate (γ) in a region of shear rate (γ) (6.08-24.8 sec⁻¹) at 230° C, (4) ·2.1 ratio (σ_{max}/σ) of the maximal stress (σ_{max}) to the stress (σ) at 1.0 strain in a stress-strain curve by uniaxial extension at sec⁻¹ measured at 170° C and (5) $\alpha < 0.03$ in the formula $\alpha = \epsilon/t$ [α is a value of ϵ/t when the ϵ in the formula $\epsilon = -\ln[(t)/t_0]$ is 0.6] and the sample breaking time is ·25 sec at the time of carrying out the uniaxial extension under a constant tension so as to provide 3.0×10^4 Pa initial stress (tension/initial sample cross-sectional area) at 170° C. The laminate and blow molded product use the resultant (co)polymer and are preferably utilized as a fuel tank.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12321

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 F 10/02		C 0 8 F 10/02
B 2 9 C 49/00		B 2 9 C 49/00
B 3 2 B 1/02		B 3 2 B 1/02
27/32		27/32 Z
B 6 5 D 1/02		B 6 5 D 1/02 Z
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願平9-166937	(71) 出願人 395018767 日本ポリオレフィン株式会社 東京都港区虎ノ門一丁目26番5号
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月24日	(72) 発明者 小川 浩一 神奈川県川崎市川崎区夜光2-3-2 日 本ポリオレフィン株式会社川崎研究所内
		(72) 発明者 近藤 晴彦 大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ オレフィン株式会社大分研究所内
		(72) 発明者 高橋 圭 大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ オレフィン株式会社大分研究所内
		(74) 代理人 弁理士 大家 邦久 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン (共) 重合体、それを用いた積層体および中空成形体

(57) 【要約】

【課題】 ポリエチレンの持つ欠点を克服し、耐ドローダウン性、耐パンク性、バリコン応答性、ピンチオフ特性に優れたエチレン (共) 重合体を提供する。

【解決手段】 (1) ①密度0.955~0.98 g/cm³、②Mw/Mn 2.5~5.0、③230℃で、せん断速度 (γ) 領域 (6.08~24.8 sec⁻¹) でのダイスウェル (DS) とせん断速度 (γ) との関係式: DS = a * Ln (γ) + b で a ≤ 0.05、b ≤ 1.45、④170℃の0.1 sec⁻¹での一軸伸長による応力-歪曲線における歪1.0での応力 (σ) と最大応力 (σ_{max}) とが σ_{max}/σ ≥ 2.1、⑤170℃での初期応力 (張力/初期サンプル断面積) が 3.0 × 10⁴ Pa となる一定張力下での一軸伸長時の式 α = ε / t (α は ε = -Ln (t 秒後のサンプル径 I_t/初期サンプル径 I₀) の ε が 0.6 の時の ε / t の値) で α < 0.03、サンプル破断時間が 2.5 秒以上であるエチレン (共) 重合体、それを用いた積層体および中空成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(イ)～(ホ)の要件を満足するエチレン(共)重合体：

(イ) 密度が $0.955\sim 0.98\text{ g/cm}^3$ である、(ロ) 分子量分布(M_w/M_n)が $2.5\sim 5.0$ である、(ハ) 230°C で、せん断速度($\dot{\gamma}$)領域($6.08\sim 24.8\text{ sec}^{-1}$)で測定したダイスウェル(DS)とせん断速度($\dot{\gamma}$)との下記式(1)

$$\text{【数1】 } DS = a * \ln(\dot{\gamma}) + b \quad (1)$$

より求めた傾き a の値が $a \leq 0.05$ 、切片 b の値が $b \leq 1.45$ である、(ニ) 170°C で測定した 0.1 sec^{-1} での一軸伸長による応力-歪曲線における歪 1.0 での応力(σ)と最大応力(σ_{\max})との応力比が $\sigma_{\max}/\sigma \geq 2.1$ である、(ホ) 170°C で測定した初期応力(=張力/初期サンプル断面積)が $3.0 \times 10^4\text{ Pa}$ となるような一定張力での一軸伸長を行った際の下式(2)

$$\text{【数2】 } \alpha = \varepsilon / t \quad (2)$$

(ただし、 $\varepsilon = -\ln(t \text{ 秒後のサンプル径 } I_t / \text{初期サンプル径 } I_0)$ で定義される ε が 0.6 になるときの ε/t の値を α とする。)での α が 0.03 以下で、かつサンプル破断時間が 2.5 秒以上である。

【請求項2】 前記エチレン(共)重合体が、さらに(ヘ) $HLMFR \leq 10\text{ g/10 min}$ の要件を満足する請求項1に記載のエチレン(共)重合体。

【請求項3】 前記エチレン(共)重合体が、炭素数 $3\sim 20$ の α -オレフィンの含有量が 10 mol\% 以下である請求項1または2に記載のエチレン(共)重合体。

【請求項4】 前記請求項1乃至3のいずれかに記載のエチレン(共)重合体またはその組成物からなる中空成形品。

【請求項5】 前記中空成形品が燃料タンクである請求項4に記載の中空成形品。

【請求項6】 前記請求項1乃至3のいずれかに記載のエチレン(共)重合体またはその組成物からなる層およびバリアー層を少なくとも含む積層体。

【請求項7】 前記請求項1乃至3のいずれかに記載のエチレン(共)重合体またはその組成物からなる層、接着層およびバリアー層を少なくとも含む請求項6に記載の積層体。

【請求項8】 前記バリアー層がポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物、ポリ(メタ)アクリロニトリル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂またはそれらの組成物の中から選択される少なくとも1種からなる請求項6または7に記載の積層体。

【請求項9】 前記接着層が不飽和カルボン酸またはその誘導体とオレフィンとの共重合体、不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトした変性ポリオレフィンの群から選択される少なくとも1種の接着性樹脂または該接着性樹脂と未変性ポリオレフィンとの混合物である請

求項7または8に記載の積層体。

【請求項10】 前記請求項6乃至9のいずれかに記載のエチレン(共)重合体またはその組成物からなる層、バリアー層、および所望により接着層を含む積層体からなる中空多層容器。

【請求項11】 前記中空多層容器が燃料タンクである請求項10に記載の中空多層容器。

【請求項12】 前記請求項6乃至9のいずれかに記載の積層体からなるリサイクル樹脂、または該樹脂と請求項1または2に記載のエチレン(共)重合体との組成物、またはそれらとポリオレフィン系樹脂との組成物から選択される少なくとも1種の樹脂層、バリアー層、および所望により接着層を含む積層体からなる中空多層容器。

【請求項13】 前記中空多層容器が燃料タンクである請求項12に記載の中空多層容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なエチレン

(共)重合体、その(共)重合体を用いた積層体、および中空成形体に関する。さらに詳しくは、耐衝撃性等の機械的強度、成形性等に優れ、押出成形、射出成形、中空成形等に適用しうるエチレン(共)重合体であって、耐ドロウダウン性、耐バンク性、バリソンの肉厚制御性(バリコン応答性)、ピンチオフ特性、耐久性等が要求される大型中空容器等の中空成形用に優れ、特に燃料タンクなどに要求される耐火性に優れるエチレン(共)重合体およびそれらを用いた中空成形体、積層体および中空多層成形体等に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に洗剤ボトルや飲料用ボトル、食用油ボトル等の食品容器、ドラム缶、工業缶等の大型容器、灯油缶、ガソリタンク等の燃料容器、スポイラー、バンパーなどは中空成形法で製造されている。該中空成形法は熔融軟化された樹脂からなる円筒状に押し出されたバリソンを金型で挟み、そのバリソン内に空気を吹き込むことによりバリソンを膨張(ブローアップ)・変形させ、金型のキャビティ形状に賦形させた後に冷却するものである。こうした中空成形法は、ボトルのような中空成形品をはじめ複雑形状の大型ガソリタンク、ドラム缶、さらにはパネル状の成形品まで幅広く適用することができるうえ、成形が簡単で、また金型等を含めた成形費用が安価であることから広く利用されている。

【0003】 近年では、ドラム缶、大型コンテナといった大型容器分野においては形状自由度、経済性、安全性、環境問題への適応性からプラスチック化が積極的に進められている。また、燃料タンク、バンパー、スポイラーといった自動車工業分野でも同様である。特に燃料タンク分野では多層化技術、シーラ技術、連続多層技術等による燃料透過防止技術の進歩に伴いプラスチック化

がめざましい。

【0004】上記大型製品を中空成形する場合には、パリソンが自重で垂れ下がる現象（ドロダウ）が発生する傾向がある。このドロダウを小さくするためには、粘度、溶融張力が十分に高い樹脂を使用することが知られている。また、複雑形状の中空成形品の成形では、局部的にブロー比が大きくなり、パリソンのバンクや局部的薄肉化が起こる傾向にある。バンクや局部的薄肉化を防ぐためには、パリソンの肉厚を制御し（パリソンコントロール）、必要な部分を厚肉にする、または金型形状の変更等の設備を変更することなどが知られている。

【0005】従来、ポリエチレンの耐ドロダウ性を改良するために分子量を大きくし、粘度を高くすると、押出特性（押出量、パリソン表面状態）が悪化し、かつパリソンの融着性が不良となりピンチオフ形状が悪くなる問題点があった。この問題点を解決するための方法としては、例えば、チーグラー系触媒を使用した多段重合法（特開昭55-152735号公報）、ポリエチレン樹脂に少量のラジカル発生剤と架橋助剤を添加する方法（特公平2-52654号公報）、2成分のポリエチレンをある割合で混合する方法（特開平6-299009号公報）等が知られている。

【0006】しかしながら、近年、中空成形品の大型、複雑化が進められ、重量のあるパリソンをより長く安定的に押出すため、樹脂の耐ドロダウ性の一層の改良が必要になりつつある。また、燃料タンク内の各種燃料の透過防止効果を改良するために熱安定性の悪いエチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物（以下、EVOHという。）等をバリア材とした燃料タンクが求められている。これらの成形においては、従来から大型中空成形に使用されているアキュムレーター方式の中空成形機に変わり、滞留部が少なくEVOHの熱分解が少ない連続押出方式の中空成形機が、大型燃料タンクの中空成形にも用いられはじめています。上記アキュムレーター方式に比べ、連続押出方式の中空成形機は、パリソンの押出に時間がかかり、パリソンのドロダウが発生しやすく、より耐ドロダウ性に優れる樹脂が求められている。このため、上記従来の方等により改良したポリエチレンでは、大型中空成形品を得るには、耐ドロダウ性が不十分である。

【0007】また、中空成形品形状が複雑化するにつれて、パリソンが膨張賦形時にバンクする現象や、製品のコーナ一部等の局部的な薄肉化が問題になってきている。これらの問題の防止方法として、パリソンコントローラを使用して、パリソン肉厚を制御する方法が一般に行なわれているが、従来のポリエチレン樹脂またはそれらの樹脂組成物ではパリソンの肉厚制御性（パリソン応答性）も不十分になりつつあり、パリソン応答性の改良が求められている。また、設備による改良により、深絞

りの複雑形状製品の成形を可能にする方法としては、金型を割り型にする方法（プラスチックvol.42, No.5, p64-71）や、金型傾斜機構付きの中空成形機を使用する方法（プラスチックvol.41, No.10, p59-69）等が知られている。しかしながら、上記の方法は装置および金型コストが高い問題があった。さらに燃料タンク分野においては、必要物性として耐火性があるがその好適な材料として、特開平7-101433号公報などに提案されている。しかしながら軽量化、薄肉化に対する成形加工性、耐火性において不十分な状況にある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、従来のポリエチレンの持つ欠点を克服し、耐ドロダウ性、耐バンク性、パリソン応答性、ピンチオフ特性に優れたエチレン（共）重合体を提供することにある。本発明の他の目的は前記エチレン（共）重合体またはその組成物を用いることによる複雑形状の中空成形品のパリソンが膨張賦形時にバンクする現象や製品のコーナ一部等の局部的薄肉化が改良された中空成形品を提供することにある。さらに本発明の他の目的は、各種燃料の透過防止性能と局部的薄肉化のない多層中空成形品を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、(イ) 密度が $0.955 \sim 0.98 \text{ g/cm}^3$ である、(ロ) 分子量分布 (M_w/M_n) が $2.5 \sim 5.0$ である、(ハ) 230°C で、せん断速度 ($\dot{\gamma}$) 領域 ($6.08 \sim 24.8 \text{ sec}^{-1}$) で測定したダイスウェル (DS) とせん断速度 ($\dot{\gamma}$) との下記式 (1)

【数3】

$$DS = a * L_n(\dot{\gamma}) + b \quad (1)$$

より求めた傾き a の値が $a \leq 0.05$ 、切片 b の値が $b \leq 1.45$ である、(ニ) 170°C で測定した 0.1 sec^{-1} での一軸伸長による応力-歪曲線における歪1.0での応力 (σ) と最大応力 (σ_{\max}) との応力比が $\sigma_{\max}/\sigma \geq 2.1$ である、(ホ) 170°C で測定した初期応力 (= 張力/初期サンプル断面積) が、 $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ となるような一定張力での一軸伸長を行なった際の下記式 (2)

$$\alpha = \varepsilon / t \quad (2)$$

(ただし、 $\varepsilon = -L_n(t \text{ 秒後のサンプル径 } I_t / \text{初期サンプル径 } I_0)$ で定義される ε が0.6になるときの ε/t の値を α とする。) での (α) が0.03以下で、かつサンプル破断時間が2.5秒以上である、という要件を満足するエチレン（共）重合体であり、好ましくは、さらに (ヘ) $HLMFR \leq 10 \text{ g/10 min}$ の要件を満足するエチレン（共）重合体であって、炭素数3～20の α -オレフィンの含有量が10モル%以下であるエチレン（共）重合体である。

【0010】また、本発明の第2は、前記エチレン

(共) 重合体またはその組成物からなる中空成形品であ

り、好ましくは前記エチレン（共）重合体またはその組成物の優位性が発揮される燃料タンクである。

【0011】本発明の第3は、前記エチレン（共）重合体またはその組成物からなる層、バリアー層、および所望により接着層を含む積層体であり、好ましくはバリアー層としてポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂またはそれらの組成物の中から選択される少なくとも1種からなる積層体が望ましい。また、接着層は不飽和カルボン酸またはその誘導体とオレフィンとの共重合体または不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されたポリオレフィン系樹脂からなる接着性樹脂を使用することが望ましい。

【0012】本発明の第4は、前記エチレン（共）重合体またはその組成物からなる層、接着層およびバリアー層を含む積層体からなる中空多層容器であり、好ましくは中空多層燃料タンクにおいて優位性が発揮される。

【0013】本発明の第5は、前記積層体からなるリサイクル樹脂、または該樹脂を含む前記第1発明のエチレン（共）重合体との組成物、またはそれらとポリオレフィン系樹脂との組成物から選択される少なくとも1種の樹脂層、バリアー層、および所望により接着層を含む積層体からなる中空多層容器であり、好ましくは中空多層燃料タンクにおいて物性的にも経済的にも優位性が発揮される。

【0014】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンからなる共重合体であって、密度、分子量分布、ダイスウェル（DS）とせん断速度（ $\dot{\gamma}$ ）の関係、応力比、樹脂の破断溶融時間が特定の範囲に調整されたエチレン（共）重合体が耐ドロウダウン性、耐パンク性、パリコン応答性、ピンチオフ形状特性、耐火性などに優れているという知見に基づいて達成されたものである。

【0015】本発明のエチレン（共）重合体とは、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンからなる共重合体である。 α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテン、1-デセン等が挙げられる。これら α -オレフィンの含有量は10モル%以下である。 α -オレフィンの含有量が10重量%を超える場合には剛性が低下するおそれがある。

【0016】本発明のエチレン（共）重合体の（イ）密度は0.955～0.98 g/cm³、好ましくは0.957～0.975 g/cm³、さらに燃料タンク用としては、0.960 g/cm³以上が望ましい。密度が0.955 g/cm³未満の場合には、剛性および耐火性が低下する。一方、密度が0.98 g/cm³を超える場合には衝撃強度が低下する。

【0017】本発明のエチレン（共）重合体の（ロ）分

子量分布（ M_w/M_n ）は25～50、好ましくは27～50、さらに30～50の範囲内にあることが必要である。該分子量分布が25未満の場合は、耐ドロウダウン性、押出特性に劣り、また、分子量分布が50を超える場合は、ダイスウェル（DS）および後述の式（1）の傾き（a）が大きくなり、パリコン応答性が低下し、また、パリソン押出時の発煙が多くなる。

【0018】本発明のエチレン（共）重合体は、（ハ）230℃で、せん断速度（ $\dot{\gamma}$ ）領域（6.08～24.8 sec⁻¹）で測定したダイスウェル（DS）とせん断速度（ $\dot{\gamma}$ ）との下記式（1）

$$[\text{数5}] \quad DS = a * \ln(\dot{\gamma}) + b \quad (1)$$

（式中、 $\ln(\dot{\gamma})$ はせん断速度（ $\dot{\gamma}$ ）の自然対数値である。）より求めた傾きaの値が $a \leq 0.05$ で、切片bの値が $b \leq 1.45$ の範囲内にあることが必要である。切片aの値は $a \leq 0.03$ 、bの値は $b \leq 1.35$ の範囲内が好ましい。傾きaの値が $a \leq 0.05$ で、切片bの値が $b > 1.45$ の場合、もしくは、傾きaの値が $a > 0.05$ の場合には、パリソンの肉厚制御性（パリコン応答性）が困難となる。

【0019】本発明のエチレン（共）重合体の（ニ）170℃で測定した0.1 sec⁻¹での一軸伸長による応力-歪曲線における歪1.0での応力（ σ ）と最大応力（ σ_{\max} ）との応力比が $\sigma_{\max}/\sigma \geq 2.1$ 、好ましくは2.5以上の範囲内にあることが必要である。応力比（ σ_{\max}/σ ）が2.1以下の場合には、耐パンク性が低下する。

【0020】本発明のエチレン（共）重合体の（ホ）170℃で測定した初期応力（すなわち、張力/初期サンプル断面積）が、 3.0×10^4 Paとなるような一定張力での一軸伸長を行なった際の下記式（2）

$$[\text{数6}] \quad \alpha = \varepsilon / t \quad (2)$$

（ただし、 $\varepsilon = -\ln(I_t/I_0)$ （t秒後のサンプル径 I_t /初期サンプル径 I_0 ）で定義される ε が0.6になるときの ε/t の値を α とする。）での α が0.03以下で、かつサンプル破断時間が25秒以上であることが必要である。 α が0.03以上では変形速度が速くなり、破断時間が25秒以下では穴あき時間が短くなり耐火性に劣るものとなる。

【0021】本発明のエチレン（共）重合体の（ヘ）HLMFR（High Load Melt Flow Rate）は10.0 g/10 min以下であることが望ましく、特に燃料タンク等の大型中空成形体では、好ましくは5.0（g/10 min）以下、さらに好ましくは4.0（g/10 min）以下であることが望ましい。HLMFRが10.0（g/10 min）以上である場合は、耐ドロウダウン性が改良されないものとなるおそれがある。

【0022】本発明のエチレン（共）重合体は、成形加工性、剛性や機械的特性が優れ、押出成形、射出成形、中空成形等に適用されるが、上記（イ）～（ホ）の要件、さらには、タンク等の大型または複雑な成形品場合には（ヘ）の要件を満足することにより、従来の中空

成形用のポリエチレンの持つ欠点を克服し、耐ドローダウン性、耐パンク性、バリコン応答性、ピンチオフ特性等あるいは耐火性に優位性を有するものとなる。

【0023】本発明のエチレン（共）重合体の製造方法は、前記（イ）～（ホ）の要件、望ましくはさらに（ヘ）の要件が満足されれば特に限定されるものではなく、チーグラー系触媒、フィリップス系触媒、メタロセン系触媒等の触媒の存在下、気相重合法、スラリー重合法、溶液重合等で製造される。重合条件は特に限定されないが、重合温度は通常15～350℃、好ましくは20～200℃、さらに好ましくは50～120℃であり、重合圧力は低・中圧の場合は、通常、常圧～70KgG/cm²、好ましくは常圧～50KgG/cm²であり、高圧法の場合は通常1500KgG/cm²G以下が望ましい。重合法は一段重合はもちろん、水素濃度、モノマー濃度、重合圧力、重合温度、触媒等の重合条件が互いに異なる2段以上の多段重合法など特に限定されるものではない。

【0024】本発明では、目的を損なわない範囲で、必要に応じて帯電防止剤、酸化防止剤、滑剤、抗ブロッキング剤、防曇剤、有機あるいは無機系顔料、充填剤、紫外線防止剤、分散剤、耐候剤、架橋剤、発泡剤、難燃剤などの公知の添加剤を添加することができる。

【0025】本発明の中空成形体とは、上記エチレン（共）重合体またはその組成物からなる中空成形品であって、洗剤ボトル、飲料用ボトル、食用油ボトル等の食品用容器、灯油缶、ドラム缶、薬品用ボトル等の容器、各種燃料タンク等および、スポイラー、バンパー等の各種部品、家電製品、OA機器等のハウジングや簡易トイレ、バレット等を構成するパネル状の構造部品等が挙げられる。上記エチレン（共）重合体またはその組成物においては、本発明のエチレン（共）重合体に、他のポリオレフィン系樹脂を1～70重量%まで配合してもよい。また本発明の中空成形体の製造方法としては、押出ブロー成形法、射出ブロー成形法、押出延伸ブロー成形法、射出延伸ブロー成形法等が挙げられ、コールドパリソン法、ホットパリソン法等特に制限されるものではない。

【0026】また、他の本発明は、前記のエチレン（共）重合体またはその組成物からなる層（以下、本樹脂層という。）、およびバリアー層を少なくとも含む積層体である。上記積層体は上記2種の層構成が存在すれば特に限定されず、積層順序も特に制限されるものではないが、一般的にはバリアー層を中間層として接着層を介して内層および／または外層を本樹脂層とし、内層または外層を他のポリオレフィン層とすることが好ましい。

【0027】本発明のバリアー層とは、ポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリメタクリロニトリル系樹脂、ポ

リアセタル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリカーボネート樹脂の中から選択される少なくとも1種からなる樹脂またはそれらの組成物層で構成されるが、性能や物性等の観点からポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物、ポリ（メタ）アクリロニトリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂が望ましい。

【0028】上記ポリアミド系樹脂とは、ジアミンとジカルボン酸との重縮合によって得られるポリアミド、アミノカルボン酸との縮合によって得られるポリアミド、ラクタムから得られるポリアミド、またはこれらの共重合ポリアミドなどが挙げられ、相対粘度1～6の範囲、融点が170～280℃、好ましくは200～240℃のものが使用される。具体的には、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-9、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-6/66、ナイロン-66/610、ナイロン-6/11およびこれらのポリアミド系樹脂とポリオレフィン系樹脂との混合物、ポリマーアロイ等が挙げられるが、これらの中でもナイロン-6が好ましい。

【0029】上記エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物としては、酸化度が90%以上、好ましくは95%以上でエチレン含有量が15～50モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体等のエチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物などが挙げられる。

【0030】ポリ（メタ）アクリロニトリル系樹脂とは、メタクリロニトリル単位および／またはアクリロニトリル単位からなる重合体または該単位と（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位を含む共重合体であって、その重量比が95：5ないし70：30の範囲であり、GPC法で測定した重量平均分子量が6～20万の範囲の（共）重合体である。

【0031】上記ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリエチレンナフタレート、安息香酸ポリエステル等の熱可塑性ポリエステルおよびこれらとポリオレフィンとの混合物、ポリマーアロイ等が挙げられる。

【0032】上記ポリ塩化ビニリデン系樹脂とは、例えば塩化ビニリデン単位の含有量が70～99モル%、好ましくは80～98モル%のものであり、ポリ塩化ビニリデン系樹脂のコモノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジリアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等のアクリル系単量体、塩化ビニル等のビニル系単量体が挙げられる。

【0033】本発明の接着層とは、不飽和カルボン酸またはその誘導体とオレフィンとの共重合体、不飽和カル

ボン酸またはその誘導体をグラフトした変性ポリオレフィンの群から選択される少なくとも1種の接着性樹脂または該接着性樹脂と未変性ポリオレフィンとの混合物である樹脂組成物等で構成される。

【0034】上記不飽和カルボン酸またはその誘導体とオレフィンとの共重合体の具体例としては、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸グリシジル酢酸ビニル共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-スチレン-無水マレイン酸共重合体等の二元または多元共重合体が挙げられる。

【0035】本発明の不飽和カルボンまたはその誘導体で変性したポリオレフィンとは、ポリオレフィンを有機過酸化物等のラジカル発生剤の存在下で不飽和カルボンまたはその誘導体を、押出機、ヘンシェルミキサー等の混練機、あるいは炭化水素等の溶媒中でグラフト変性するものである。

【0036】本発明の変性ポリオレフィンの具体例としては、無水マレイン酸変性高密度ポリエチレン、無水マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレン、無水マレイン酸変性超低密度ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等が挙げられる。これらは単独で、または上記未変性ポリオレフィン、および必要によりゴム等を配合し、変性ポリオレフィン樹脂組成物として使用することができる。

【0037】上記接着性樹脂と未変性ポリオレフィンとの配合割合は特に限定されないが一般的には未変性ポリオレフィン1～99重量%の割合で配合できる。また、上記接着性樹脂またはその組成物中の不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量は、樹脂成分1g当り 10^{-8} ～ 10^{-3} モル、好ましく 10^{-7} ～ 10^{-4} モルの範囲で選択されることが望ましい。該含有量が 10^{-8} モル未満では接着強度が十分でなく、 10^{-3} モルを超える場合には成形時に“焼け”や“ゲル”が生じるおそれがあり、かつ経済的ではない。

【0038】上記ポリオレフィン系樹脂としては、高・中密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高圧ラジカル重合による低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のエチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エチル共重合体等のエチレンと不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体等のポリエチレン系樹脂、プロピレン単独重合体、プロピレン- α -オレフィンとのランダム、ブロック共重合体、1-ブテン重合体等の α -オレフィンの単独重合体またはこれらの相互共重合体等が挙げられる。これらの中でも高・中密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンなどが好ましい。

【0039】本発明の不飽和カルボンまたはその誘導体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸またはそれらの無水物、金属塩等が挙げられるが、これらの中でも無水マレイン酸が好ましい。

【0040】グラフト変性に用いるラジカル発生剤としては、有機過酸化物、ジクミル化合物等が挙げられるが、反応性と取扱いの容易さから有機過酸化物系のものが好ましく、具体例としてはジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3, 1, 3-ビス（2-*t*-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ベンゾイルパーオキシド等が挙げられる。また、ジクミル化合物としては、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジフェニルブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジ（*p*-メチルフェニル）ブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジ（*p*-プロモフェニル）ブタン等が例示され、特に2, 3-ジエチル-2, 3-ジフェニルブタンが好ましく用いられる。

【0041】本発明の中空多層成形体としては、複数の押出機を用いて、多層ダイから前記各樹脂層を合接させて中空成形を行なうものである。また燃料タンク、ドラム缶等の大型容器においては耐ドロウダウン性がより厳しく要求され、燃料タンクではさらに、タンク内にバブルを設けるなどの複雑な形状となり、局部的薄肉化が生じ易く、耐パンク性、バリソンの肉厚制御性（バリコン応答性）、ピンチオフ形状特性、耐火性等が要求されるが、本発明では前記本発明の重合体またはその組成物を使用することにより、これらの要求性能を満足することが可能となるものである。また、本発明の中空多層容器においては、上記本発明の共重合体またはその組成物層、接着層およびバリヤー層を含む積層体の成形不良品、バリ等のリサイクル材料または該リサイクル材料と本発明の共重合体、一般のポリオレフィン樹脂との混合物を上記中空多層容器の外層として使用することが経済性の上から望ましい。リサイクル材料とポリオレフィンとの配合量は特に限定されない。

【0042】上記中空多層容器の層構成としては、本発明の高密度ポリエチレン（HDPE）層/接着層/ポリアミド系樹脂（PA）、本発明のHDPE層/接着層/EVOH、本発明のHDPE層/接着層/ポリエステル系樹脂（PET）、本発明のHDPE層/接着層/PA/接着層/本発明のHDPE層、本発明のHDPE層/接着層/エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物（EVOH）/接着層/本発明のHDPE層、本発明のHDPE層/接着層/PET/接着層/本発明のHDPE層、本発明のHDPE層+HDPE/接着層/PA/接着層/本発明のHDPE層、リサイクル層/接着層/PA/接着層/リサイクル層、リサイクル層/接着層/PA/接

着層／本発明のHDPE層、リサイクル層／接着層／PA／接着層／HDPE層、リサイクル層＋HDPE／接着層／PA／接着層／HDPE層、HDPE層／接着層／EVOH層／接着層／リサイクル層／HDPE＋カーボンブラック層等が挙げられる。

【0043】上記中空成形体の各層の厚みは特に限定されないが、多層体の場合には、一般的に、バリアー層の厚みは0.001～1.0mm、好ましくは0.01～0.5mm、接着層の厚みは0.001～1.0mm、好ましくは0.01mm～0.5mmの範囲で選択される。また、本発明の(共)重合体またはその組成物層、他のポリオレフィン層の厚みは0.5～10mm、好ましくは1.0～7mm程度の範囲で選択される。

【0044】

【実施例】実施例および比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。実施例1～2および比較例1～4のポリエチレンおよびポリエチレン樹脂組成物について、下記の試験法により物性を測定した。

〈試験法〉

(1) 密度：JIS K6760に準拠。

(2) 曲げ弾性率：ASTM D790に準拠。

(3) HLMFR：JIS K6760に準拠。

(4) 分子量分布測定：ウォーターズ (Waters) 社製150型GPCを用いて、カラムにショードックス (Shodex) HT-806Mを2本用い、サンプル量0.8mg/ml、温度140℃、流量1ml/minの条件で、溶媒として2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) が0.05重量%添加された1, 2, 4-トリクロロベンゼン (TBC) を使って測定した。

【0045】(5) ダイスイェル測定：東洋精機製の「キャピログラフ1C」を使用した。230℃で熔融した試料を直径1mm、長さ40mm、流入角90°のオリフィスから、せん断速度($\dot{\gamma}$) 6.08～24.32sec⁻¹の領域で、ストランドの長さが75mmに達した時のストランド径を付属のレーザー径測定装置により測定した(キャピラリー出口とダイスイェル検出装置の距離：10mm)。ダイスイェル比(DS)は、ストランド径Dsとオリフィス径Doの比、Ds/Doとして計算した。傾きaおよび、切片bは、DSとLn($\dot{\gamma}$)の関係式：DS=a*Ln($\dot{\gamma}$)+bから最小二乗法により求めた。

【0046】(6) 応力比測定：

サンプルの調製

東洋精機製の「キャピログラフ1C」を使用した。210℃で熔融した試料を直径3mm、長さ15mm、流入角90°のオリフィスから一定ピストンスピード10mm/minで押し出し、サンプルを得た。

応力比測定

東洋精機製「メルテンレオメータ」を使用した。170℃でサンプルを1000秒間アニーリングした後、クランプ

に挟み、歪速度0.1sec⁻¹で伸長粘度測定をした。歪み量1.0の時の応力を「 $\sigma_{1.0}$ 」とし、サンプルが破断するまでに発生する最大応力値を「 σ_{max} 」として、応力比「 $\sigma_{max}/\sigma_{1.0}$ 」を計算した。

α 値および破断時間測定

応力比測定の場合と同様にして得たサンプルについて東洋精機製「メルテンレオメータ」を使用し測定した。すなわち、170℃でサンプルを熔融後、クランプに挟み、初期応力(=張力/初期サンプル断面積)が3.0×10⁴Paとなるような一定張力で伸長粘度を測定した。初期サンプル径を l_0 、t秒後のサンプル径を l_t としたとき、 $\epsilon = -\ln(l_t/l_0)$ とする。 $\epsilon = 0.6$ になるときの ϵ/t の値を α 値とし、またサンプルが破断するまでの時間を破断時間として測定した。

【0047】(7) 押出特性：日本製鋼所製の「NB30」多層中空成形機(主材押出機：90mm)を使用し、60RPMでの押出量を測定した。

(8) 耐ドローダウン性：日本製鋼所製の「NB30」多層中空成形機を使用した。樹脂温230℃、重量8.5kg、長さ1600cmのパリソンを押し出し、押出終了後、時間経過によるパリソンの長さ変化を測定した。パリソンは、押出終了後、シュリンクバックにより長さが短くなった後、自重によるドローダウンにより垂れ下がり、長さが長くなる。パリソン射出完了時の長さを L_0 とし、その時点から測定を開始して、シュリンクにより短くなったパリソンが、ドローダウンによりパリソン長さが再び L_0 になった時間を保持時間Tpとして、耐ドローダウン性の評価を行った。

【0048】(9) ピンチオフ形状特性：上記の中空成形機、金型を使用して、実施例または比較例の樹脂層/接着層(無水マレイン酸変性高密度ポリエチレン)/ナイロン6/接着層/実施例または、比較例の樹脂層の層構成の40リットルの多層タンク(重量6kg)を成形した。得られた成形品のピンチオフの部分をピンチオフ融着ラインに対し、垂直に切断した。図1のような切断面での肉厚分布からピンチオフ特性を評価した。ピンチオフ中央部の融着部の肉厚をtとし、両側の肉厚の厚い部分をTとして、tとTの比t/Tによりピンチオフ特性を評価した。

【0049】(10) 耐バンク性：日本製鋼所製の「NB30」中空成形機(スクリュ直径：90mm、ダイ直径：120mm)を使用し、金型入り口寸法(W1=200, W2=300)は同じで、深さD(100, 150, 200, 250mm)が異なる金型を使用し、箱型の中空成形品を成形し、パリソンのバンクが発生する深絞り比(D/W1)を評価することにより、成形限界(耐バンク性)を評価した。

【0050】(11) タンク落下テスト：上記多層タンクを使用して落下テストを行った。落下テストは、エチレングリコール50%水溶液を70%充填して、-40

℃、6mの垂直落下テストを行った。

【0051】(12) パリコン応答性：上記の中空成形機、金型を使用して、成形時に成形品の中央部の一部分の肉厚が厚くなる様に、パリソンコントローラを一定の設定にし、箱型の中空成形品を得た。パリソンコントローラは、上記成形機に付属のMOOG社25点設定のパリソンコントローラを使用した。得られた中空成形品の肉厚分布を測定することにより、パリソンコントローラに対するパリソンの肉厚制御特性（パリコン応答性）を測定した。パリソンコントローラにより肉厚が厚くなった中央部分の肉厚をTpとし、厚肉化していない基準点の肉厚をTsとして、その比Tp/Tsを算出して、パリコン応答性の指標とした。

【0052】(13) ボトル耐火試験：上記の中空成形機を使用し、肉厚が2mmおよび3mmの300mlのボトルを成形した。得られた成形品に水を内容量の50%となるように注入後密栓し、プロパンガスにより成形品を燃やし、穴が開くまでの時間を耐火時間として評価した。

【0053】(14) プレス板溶融試験：厚さ2mmおよび3mmのプレス板を成形し、得られたプレス板を片側からメタン、水素混合ガスで燃やし反対側が溶融するまでの時間を溶融時間として評価した。

【0054】実施例1
フィリップス触媒で重合した成分1、MgC1担持型チグラ触媒で重合した成分2、成分3を、2軸押出機（神戸製鋼所KTX-90）でブレンドして、実施例1のサンプルを作成した。各成分の詳細データとブレンド比率を、表1に示す。また、その物性を測定し、データを表5に示す。

【0055】

【表1】

成分	配合割合 wt%	HL&MFR g/10min	密度 g/cm ³
成分1	70	HL=1.9	0.956
成分2	10	HL=0.30	0.942
成分3	20	MFR=800	0.970
実施例1	—	HL=3.1	0.957

【0056】実施例2
フィリップス触媒で重合した成分1、MgC1担持型チグラ触媒で重合した成分2、成分3を、2軸押出機（神戸製鋼所KTX-90）でブレンドして、実施例2のサンプルを作成した。各成分の詳細データとブレンド比率を、表2に示す。また、その物性を測定し、データを表5に示す。

【0057】

【表2】

成分	配合割合 wt%	HL&MFR g/10min	密度 g/cm ³
成分1	65	HL=1.9	0.956
成分2	10	HL=0.30	0.942
成分3	25	MFR=810	0.972
実施例2	—	HL=4.5	0.958

【0058】比較例1

フィリップス触媒で重合した成分1、MgC1担持型チグラ触媒で重合した成分2、成分3を、2軸押出機（神戸製鋼所KTX-90）でブレンドして、比較例1のサンプルを作成した。各成分の詳細データとブレンド比率を、表3に示す。また、その物性を測定し、データを表5に示す。

【0059】

【表3】

成分	配合割合 wt%	HL&MFR g/10min	密度 g/cm ³
成分1	70	HL=1.8	0.953
成分2	10	HL=0.30	0.942
成分3	20	MFR=790	0.968
比較例1	—	HL=3.0	0.954

【0060】比較例2

フィリップス触媒で重合した成分1、MgC1担持型チグラ触媒で重合した成分2を、2軸押出機（神戸製鋼所KTX-90）でブレンドして、比較例2のサンプルを作成した。各成分の詳細データとブレンド比率を、表4に示す。また、その物性を測定し、データを表5に示す。

【0061】

【表4】

成分	配合割合 wt%	HL&MFR g/10min	密度 g/cm ³
成分1	90	HL=1.9	0.956
成分3	10	MFR=800	0.970
比較例2	—	HL=4.2	0.957

【0062】比較例3

市販の中空成形用高密度ポリエチレン（密度=0.947g/cm³、HLMFR=4.6、ジェレクスHD 4551H、日本ポリオレフィン（株）製）を用いて押出特性等を評価した。結果を表5に示す。

【0063】比較例4

市販の中空成形用高密度ポリエチレン（密度=0.951g/cm³、HLMFR=5.6、ハイゼックス 8200B、三井石油化学（株）製）を用いて押出特性等を評価した。結果を表5に示す。

【0064】

【表5】

項目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
密度 (g/cm ³)	0.957	0.958	0.954	0.957	0.947	0.951
曲げ弾性率 (Kg/cm ²)	15500	16000	14000	15200	11000	13000
HLMFR (g/10min)	3.1	4.5	3.0	4.2	4.6	5.6
分子量分布 (Mw/Mn)	31	40	31	29	19	19
ダイスウェル特性	傾き (a)	0.030	0.033	0.032	0.094	0.036
	切片 (b)	1.30	1.29	1.31	1.40	1.29
応力比 ($\sigma_{max}/\sigma_{1.0}$)	3.01	2.98	3.05	2.97	3.5	1.78
α 値	0.024	0.026	0.025	0.033	0.048	0.056
破断時間 (秒)	31.5	30.2	30.6	26	16.1	12.6
押出特性 (kg/hr)	107	120	109	90	101	96
耐ドロダウ性 (Tp:秒)	>60	45	>60	35	30	18
ピンチオフ形状特性 (t/T)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.67
耐パンク性 (フロー比:D/W1)	>1.25	>1.25	>1.25	>1.25	>1.25	1.0
タンク落下テスト (-40°C, 6m)	○	○	○	○	○	ピンチ割れ
パ'icon応答 (Tp/Ts)	1.51	1.48	1.50	1.32	1.46	1.33
ボトル耐火試験 (穴あき時間:秒)	2mm	117	118	105	109	96
	3mm	204	206	185	190	167
プレス板熔融試験 (熔融時間:秒)	2mm	32	36	27	31	21
	3mm	55	60	48	54	44

【0065】

【発明の効果】以上説明した本発明の(共)重合体によれば、耐ドロダウ性、耐パンク性、パ'icon応答性、ピンチオフ形状、耐火性に優れ、特に局部的薄肉化がなく、耐衝撃性、剛性等の機械的強度の優れた中空成形体が提供される。そしてバッフル等の複雑形状を有するガソリタンクやドラム缶等の大型中空成形材料として好適に使用することができる。

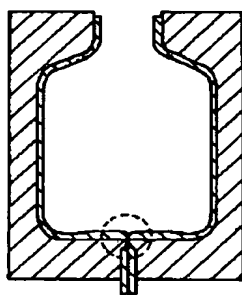
【図面の簡単な説明】

【図1】 (a)は本発明による中空成形のピンチオフ融着ラインに対する垂直切断断面図であり、(b)および(c)は(a)図のピンチオフ中央部分(M)の部分拡大図であって、(b)は融着部が良好な状態を、(c)は融着部が不良な状態を示す。

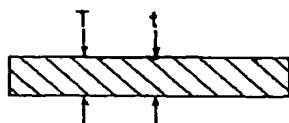
【符号の説明】

- 1 金型
- 2 樹脂

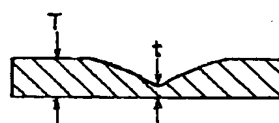
【図1】



(a)



(b)



(c)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

// B 2 9 K 23:00

B 2 9 L 22:00

(72) 発明者 田淵 大三

神奈川県川崎市川崎区夜光 2 - 3 - 2 日

本ポリオレフィン株式会社川崎研究所内

(72) 発明者 金澤 聡

神奈川県川崎市川崎区夜光 2 - 3 - 2 日

本ポリオレフィン株式会社川崎研究所内